






Composite thermal spray powder of metal and non-metal.

Patent number: DE69110541T
Publication date: 1995-12-14
Inventor: KUSHNER BURTON A (US); ROTOLICO ANTHONY J (US); DELRE BRIAN A (US); NOVINSKI EDWARD R (US)
Applicant: PERKIN ELMER CORP (US)
Classification:
- international: **B22F9/08; C23C4/06; C23C4/12; B22F9/08; C23C4/06; C23C4/12;** (IPC1-7): C23C4/04
- european: C23C4/06
Application number: DE19916010541T 19910409
Priority number(s): US19900517791 19900502

Also published as:

 EP0455996 (A1)
 US5122182 (A1)
 JP4228555 (A)
 BR9101746 (A)
 EP0455996 (B1)

more >>

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE69110541T

Abstract of correspondent: **EP0455996**

Two constituent powders of a powder blend for thermal spraying are in the form of composite particles containing subparticles of nickel alloy and benoite for clearance control coatings. The composite particles are formed by spray drying. In one embodiment the volume percentage of metal in one constituent powder is at least 25% greater than in the other powder. In another embodiment the difference is about 10% by volume, and the alloy rich constituent has alloy subparticles sufficiently large to act as core particles to which the finer subparticles of bentonite are bonded.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(4) 103 23 014, 9-54



① BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑥ Int. Cl. 6:
C 23 C 4/04

⑦ EP 0 455 996 B1

⑩ DE 691 10 541 T 2

DE 691 10 541 T 2

②①	Deutsches Aktenzeichen:	691 10 541.3
③⑥	Europäisches Aktenzeichen:	91 105 588.7
③⑧	Europäischer Anmeldetag:	9. 4. 91
③⑦	Erstveröffentlichung durch das EPA:	13. 11. 91
③⑦	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	21. 6. 95
④⑦	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	14. 12. 95

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①
02.05.90 US 517791

⑦③ Patentinhaber:
The Perkin-Elmer Corp., Norwalk, Conn., US

⑦④ Vertreter:
Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser,
Anwaltssozietät, 80538 München

⑧④ Benannte Vertragstaaten:
DE, FR, GB, IT

⑦② Erfinder:

Kushner, Burton A., Old Bethpage, N.Y. 11804, US;
Rotolico, Anthony J., Hauppauge, N.Y. 11784, US;
DeRe, Brian A., Massapequa, N.Y. 11758, US;
Novinski, Edward R., East Williston, N.Y. 11596, US

⑤④ Verbundpulver aus Metallen und Nichtmetallen für thermisches Spritzen.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 691 10 541 T 2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Amtliches Aktenzeichen: 91 105 588.7

Anmelder: THE PERKIN-ELMER CORPORATION

Die Erfindung betrifft ein Pulver zum thermischen Sprühen und insbesondere ein Kompositpulver aus einem Metall und einem Nichtmetall.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Thermisches Sprühen, auch als Flamspritzen bekannt, beinhaltet die Aufweichung eines wärmeschmelzbaren Materials, wie z.B. eines Metalls oder einer Keramik, durch Hitze und das Treiben des aufgeweichten Materials in Teilchenform gegen eine Oberfläche, welche zu beschichten ist. Die aufgeheizten Partikel schlagen auf die Oberfläche auf, wo sie abgekühlt und an diese gebunden werden. Eine herkömmliche Flamspritzpistole wird sowohl zum Zwecke der Aufheizung als auch des Antreibens der Partikel verwendet. In einem Flamspritzpistolentyp wird das wärmeschmelzbare Material der Pistole in Pulverform zugeführt. Solche Pulver umfassen typischerweise kleine Partikel, d.h. zwischen 100 mesh US-Standardkorngröße (149 μm (Mikron)) und etwa 2 μm (Mikron).

Eine Flamspritzpistole nutzt normalerweise eine Verbrennungs- oder Plasmaflamme, um die Wärme zum Schmelzen der Pulverpartikel zu erzeugen. Andere Heizmittel können auch verwendet werden, wie z.B. elektrische Lichtbogen, Widerstandsheizter oder Induktionsheizer, und diese können allein oder in Kombination mit anderen Heizformen verwendet werden. In einer Pulvertypverbrennungsflamspritzpistole kann ein Trägergas, welches das Pulver aufnimmt und transportiert, entweder eines der Verbrennungsgase oder ein Inertgas, wie z.B. Stickstoff, sein, oder es kann einfach komprimierte Luft

sein. In einer Plasmaspritzpistole ist das primäre Plasmagas im allgemeinen Stickstoff oder Argon. Wasserstoff oder Helium wird gewöhnlich dem Primärgas hinzugefügt. Das Trägergas ist im allgemeinen das gleiche wie das primäre Plasmagas.

Eine Form von Pulver zum thermischen Sprühen ist Kompositpulver, wie es z.B. in dem US-Patent Nr. 3 617 358 (Dittrich) beschrieben ist. Dieses Patent lehrt die Verwendung des Sprühtrocknungsprozesses zum Erzeugen des Kompositmaterials, welcher das Sprühen einer Aufschlemmung von feinpulverisierten Bestandteilen mit einem Bindemittel zum Formen von Tropfen und die Trocknung der Tropfen zu einem Pulver beinhaltet. Es kann nur ein einziger Bestandteil oder eine Vielzahl von Bestandteilen, z.B. in einem Cermet-Pulver aus einem Metall und einem Nichtmetall, inkorporiert sein.

Andere Kompositformen sind zum Flammsspritzen bekannt, z.B. Metallüberzüge eines Keramikkerne, wie in dem US-Patent Nr. 4 291 089 (Adamovic) beschrieben ist. Entsprechend diesem Patent ist ein Überzugspulver, wie z.B. ein Nickellegierungsüberzug-Bentonit, zum Erzeugen von thermalsprühfähigen abreibbaren Dichtungsüberzügen für Gasturbinenmaschinen verwendbar. Die Verkleidung von Metallkernpartikeln mit feineren Partikeln aus Keramik wird in dem US-Patent Nr. 3 655 425 (Longo und Patel) für ähnliche Zwecke angegeben.

Das Metall in einem Kompositmaterial kann mehreren verschiedenen Zwecken dienen, z.B. einer Bindungsfunktion für ein Nichtmetall in einem Überzug oder der Erhöhung der Duktilität in einem ansonsten keramischen Überzug. Eine weitere Funktion des Metalls kann in der Bildung einer Schmelzphase in dem Thermalsprühprozeß bestehen, um so das Nichtmetall zu transportieren und dieses an den Überzug zu binden. Dies ist insbesondere ein Erfordernis beim Spritzen von Nichtmetallen, welche im wesentlichen unschmelzbar sind und das Bentonit in

dem oben erwähnten Patent umfassen. Im allgemeinen sind herkömmliche Kompositpulver mit einem hohen Anteil eines nicht-schmelzbaren Bestandteils schwierig zu verspritzen und haben eine verhältnismäßig niedrige Ablagerungseffizienz, und einige Überzugspulver sind verhältnismäßig teuer und schwierig reproduzierbar herzustellen. Überzugspulver sind inhärent im verfügbaren Bereich von Metall zu Nichtmetall begrenzt.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Eine Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine neue Form eines Kompositpulvers aus einem Metall und einem Nichtmetall für den Flammgespritzprozeß zu schaffen. Eine andere Aufgabe besteht darin, verbesserte Überzüge zu schaffen, welche sowohl Metall als auch Nichtmetall in einem weiten Auswahlbereich des Verhältnisses von Metall zu Nichtmetall enthalten. Eine weitere Aufgabe besteht darin, ein solches Kompositpulver mit angemessenen Kosten und angemessener Konsistenz zur Verfügung zu stellen. Eine besondere Aufgabe besteht darin, ein verbessertes Flammgespritzpulver aus solchen Materialien wie Bentonit mit einem Legierungsbindemittel bereitzustellen.

Die vorangehenden und andere Aufgaben werden durch eine agglomerierte Flammgespritzpulvermischung gelöst, wie sie im Anspruch 1 angegeben ist, und im wesentlichen aus einem ersten Pulverbestandteil und einem zweiten Pulverbestandteil besteht. Die Pulverbestandteile liegen in der Form von Kompositpartikeln vor, von denen jedes eine Vielzahl von Unterpartikeln aus Metall und Nichtmetall umfaßt, wobei letztere typischerweise eine Keramik oder ein Polymer sind. Die Kompositpartikel des zweiten Pulvers weisen eine wesentlich andere Morphologie als die Kompositpartikel des ersten Pulvers auf.

In einem Aspekt der Erfindung liegt das Metall in dem ersten Pulver in einem ersten Volumenprozentsatz vor, welcher auf dem Gesamtgehalt an Metall und Nichtmetall in dem ersten Pulver basiert. Das Metall in dem zweiten Pulver liegt in einem zweiten Volumenprozentsatz vor, welcher auf der Gesamtmenge des Metalls und Nichtmetalls in dem zweiten Pulver basiert. Entsprechend der Erfindung umfaßt die unterschiedliche Morphologie einen ersten Volumenprozentsatz von Metall, welcher merklich größer als der zweite Volumenprozentsatz an Metall ist.

Vorteilhaft sind die Subpartikel in wenigstens einem von dem ersten und zweiten Pulver mit einem organischen Bindemittel in einer Menge zwischen 0,2 % und 10 % des Gewichts von dem einen der Pulver gebunden. In einem weiteren Aspekt der Erfindung sind das erste und zweite Pulver im allgemeinen grob, z.B. gröber als 30 μm (Mikron), die Subpartikel aus Nichtmetall sind im allgemeinen klein, wie z.B. kleiner als 10 μm (Mikron). Die unterschiedliche Morphologie umfaßt Unterpartikel aus Metall in dem ersten Pulver, die ausreichend groß sind, um als einzelne Kernpartikel mit einer Vielzahl von daran gebundenen Unterpartikeln aus Nichtmetall zu dienen, und die Unterpartikel aus Metall in dem zweiten Pulver, die genügend klein sind, damit das zweite Pulver im wesentlichen aus sphärischen Agglomeraten der Subpartikeln besteht.

In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel ist das Nichtmetall ein kalzinierter Kieselton, wie z.B. Bentonit, und das Metall ist eine Nickel- oder Kobaltlegierung.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Kompositpulver nach der Erfindung werden aus einem Metall und einem Nichtmetall zum Aufspritzen von beide Bestandteile ent-

haltenden Beschichtungen gebildet. Im allgemeinen kann das Metall irgendein gewöhnliches oder gewünschtes, beim Flamm-spritzen verwendbares Metall sein, wie z.B. Nickel, Kobalt, Eisen, Kupfer, Aluminium und Legierungen daraus, welche Legierungen untereinander als auch mit anderen Elementen enthalten.

Das Metall wird gewöhnlich einbezogen, um für eine Bindungsfunktion für das Nichtmetall in dem Überzug zu sorgen. Das Metall kann auch für andere Zwecke verwendet werden, wie z.B. zur Erhöhung der Duktilität in einem sonst keramischen Überzug ("Cermet") oder um eine poröse Metallschicht zu bilden, nachdem ein Nichtmetall aus einem Polymer oder dergleichen entfernt worden ist. Das Metall kann entsprechend den speziellen Erfordernissen einer Anwendung für die Beschichtung, z.B. der plastischen Verformbarkeit (z.B. mit Kupfer oder Aluminium), des Wärmeübergangs oder des Widerstandes gegen eine korrosionsfördernde und/oder oxidierende Umgebung, ausgewählt werden. In letzterem Fall kann es eine Legierung von Nickel oder Kobalt mit Chrom, Aluminium und (in bestimmten Situationen, wie z.B. bei Gasturbinenmaschinen) einem kleineren Anteil von einem Seltenerdmetall oder Oxid desselben, wie z.B. Yttrium, z.B. bis zu einem Gewichtsprozentsatz von 2 %, sein.

Eine weitere Funktion des Metalls besteht darin, eine Schmelzphase bei dem Flamm-spritzprozeß zu bilden, um so das Nichtmetall zu transportieren und in der Beschichtung zu binden. Dies ist insbesondere ein Erfordernis beim Spritzen von Nichtmetallen, welche im wesentlichen nicht schmelzbar sind und die meisten der unten erwähnten Karbide, Boride und Nitride enthalten. Die Angabe "nicht schmelzbar", wie sie hier und in den Ansprüchen verwendet wird, bedeutet allgemein, daß kein gewöhnlicher Schmelzpunkt vorhanden ist, oder ein Zerfall oder eine Oxidation in Luft bei erhöhter Temperatur auf-

tritt, insbesondere während des kurzen Zeitintervalls bei hoher Temperatur in einer Thermalsprühflamme oder einem Plasma-prozeß.

Allgemeiner kann das Nichtmetall irgendeine zum Flammspritzen verwendete Oxidkeramik sein, wie z.B. Aluminiumoxid, stabilisiertes Zirkonoxid, Chromoxid, Titanoxid und ein komplexes Oxid von diesen miteinander oder mit anderen Oxiden, wie z.B. Magnesiumoxid, Ceroxid, Yttriumoxid und Siliziumoxid, sein. Das Nichtmetall kann alternativ ein Karbid, wie z.B. ein Wolframkarbid, Chromkarbid, Titankarbid oder Zirkonkarbid, oder ein komplexes Karbid von verschiedenen Metallen, oder ein Borid, Nitrid, Silizid oder dergleichen von irgendeinem der vorangehenden oder anderen Metallen sein. Eine ausgedehnte Aufzählung von solchen beim Flammspritzen interessierenden Materialien ist in dem zuvor erwähnten US-Patent Nr. 3 617 358 angegeben. Das Nichtmetall kann auch ein Polymer sein, insbesondere ein Hochtemperaturpolymer, wie z.B. ein Polyimid oder ein aromatischer Polyester, wie er in dem US-Patent Nr. 3 723 165 (Longo und Durmann) offenbart ist.

Viele Nichtmetalle sind wegen ihrer hohen Schmelzpunkte schwierig zu verspritzen, oder können im wesentlichen nicht schmelzbar sein, wie oben beschrieben ist. Dazu gehören viele Mineralien. Die vorliegende Erfindung ist insbesondere auf solchen Materialien gerichtet, bei denen es wünschenswert ist, den Metallbestandteil zu nutzen, um das Nichtmetall zu transportieren und an die Beschichtung zu binden.

In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel ist das Nichtmetall ein kalzinierter Kieselton, wie z.B. Rhyolit oder, am meisten bevorzugt, ein Aluminiumsilikatton, insbesondere ein solcher, der als Bentonit bekannt ist und ungefähr 20 % Aluminiumoxid, 60 % Siliziumoxid, 6-12 % Wasser und ansonsten andere Oxide enthält. Solche Mineralien sind zum Kombinieren mit einem Me-

tall in einer abreibbaren Beschichtung zur Spaltkontrolle in einer Gasturbinenmaschine von Interesse, aber sie zerfallen eher als sie in dem Flamspritzenprozeß leicht schmelzen.

Das Kompositpulver wird aus Subpartikeln in einer herkömmlichen Art und Weise hergestellt. Zum Beispiel können die Subpartikel mit einem organischen Bindemittel oder ohne ein solches gepreßt, dann gesintert, zerstoßen und in der gewünschten Korngröße gesiebt werden. Bei einem anderen Verfahren können die Subpartikel mit einem organischen Bindemittel versehen und in einem geheizten Gefäß gemischt werden, bis das Bindemittel getrocknet ist und ein agglomeriertes Pulver gebildet ist, wie es in dem zuvor erwähnten US-Patent Nr. 3 655 425 gelehrt wird.

Ein besonders brauchbares Verfahren zum Herstellen des agglomerierten Kompositpulvers besteht in der Sprühstrocknung, wie sie in dem zuvor erwähnten US-Patent Nr. 3 617 358 beschrieben ist. Bei diesem Verfahren wird eine wasserhaltige Aufschlammung mit den Subpartikeln in einem wasserlöslichen organischen Bindemittel gebildet, und die Aufschlammung wird in Tropfen versprüht, welche zu den Kompositpulverpartikeln getrocknet werden, die mit dem Bindemittel gehalten und bezüglich der Korngröße klassifiziert werden. Das Bindemittel sollte in einer Menge zwischen 0,2 und 10 Gewichtsprozent des Pulvers vorliegen. Dieses durch Sprühen getrocknete Pulver kann wie es ist zum Flamspritzen verwendet werden, da das Bindemittel im allgemeinen in der Flamme der Spritzpistole ausbrennt. Das Pulver sollte eine Korngrößenverteilung aufweisen, welche im allgemeinen größer als 30 μm (Mikron) ist und bis zu etwa 175 μm (Mikron) reicht. Die Subpartikel aus Nichtmetall sollten im allgemeinen kleiner als etwa 10 μm (Mikron) und vorzugsweise kleiner als 5 μm (Mikron) sein.

Wenn es notwendig ist, das Bindemittel zu entfernen, oder wenn dichteres oder weniger bröckliges oder fließfähigeres Pulver benötigt wird, kann das sprühgetrocknete Pulver bei hoher Temperatur gebrannt werden. Das sprühgetrocknete Pulver, mit oder ohne nachfolgendem Verbrennen, kann ferner durch ein Heißsprühgerät, wie z.B. eine Plasmaspritzpistole, wie sie in dem US-Patent Nr. 3 909 241 (Cheney et al.) und 4 773 928 (Houck et al.) beschrieben wird, zugeführt werden, um ein Pulver zu erzeugen, das in einer geschmolzenen Form, wenigstens basierend auf einem Schmelzen der Metallkomponente, vorliegt. Wo ein solches Schmelzen ein Verfahrensschritt ist, kann der Sprühtrocknungsschritt durch eine mechanische Agglomeration der Bestandteile ersetzt werden, wie es in dem US-Patent Nr. 4 705 560 (Kemp, Jr. et al.) beschrieben ist.

Übermäßiges Schmelzen, das das Metall und das Nichtmetall komplett in einer Lösung in dem Pulver zusammenbinden kann, liegt nicht innerhalb des Gebiets der Erfindung. Entsprechend der vorliegenden Erfindung wird ein Kompositpulver aus Metall- und Nichtmetall-Subpartikeln gebildet, um so die Individualität des Metalls und Nichtmetalls in den Pulverpartikeln zu erhalten.

Ferner werden entsprechend der vorliegenden Erfindung zwei getrennte Arten von Bestandteilskompositpulvern erzeugt und vermischt, um eine Mischung zu bilden, in welcher die Kompositpartikel des zweiten Pulvers eine wesentlich andere Morphologie als die Subpartikel in dem ersten Pulver aufweisen. In einem Ausführungsbeispiel der unterschiedlichen Morphologie enthält jedes Bestandteispulver Vielzahlen aus den Metall- und Nichtmetall-Subpartikeln, aber in unterschiedlichen Proportionen in den zwei Pulvern. Diese Proportionen werden vorteilhaft als Volumenprozentsätze des Metalls, basierend auf der Gesamtmenge des Metalls und Nichtmetalls in dem Kompositpulver ausgedrückt. Obwohl die Herstellung eines Pulvers

gewöhnlich durch Wägen der Zutaten ausgeführt wird, erfolgt bei genereller Verwendung von Volumenprozentsätzen eine Korrektur bezüglich Dichtevariationen. Umwandlungen in das Volumen werden mit bekannten (z.B. Handbuch) Dichten des Metalls und Nichtmetalls (nicht mit Fülldichten der Pulver) durchgeführt.

In diesem Ausführungsbeispiel liegt in einem ersten Bestandteilmaterial das Metall in einem ersten Volumenprozentsatz vor, und in einem zweiten Bestandteilmaterial liegt das Metall in einem zweiten Volumenprozentsatz vor. Der erste Volumenprozentsatz ist merklich größer als der zweite Volumenprozentsatz. Die Differenz ist merklich wenigstens in dem Sinne, das sie größer als die gewöhnliche statistische Schwankung in den Zusammensetzungen eines andererseits homogen hergestellten Kompositpulvers aus dem Metall und Nichtmetall ist. Vorzugsweise beträgt der erste Volumenprozentsatz 10 % und ist vorzugsweise um wenigstens 25 % größer als der zweite Volumenprozentsatz. (Die 25 % oder ein anderer Wert ist eine absolute Differenz zwischen dem ersten und zweiten Prozentsatz und nicht ein weiterer Prozentsatz des Originalprozentsatzes.) Darüber hinaus sollte der erste Volumenprozentsatz größer als 50 % und der zweite Volumenprozentsatz ungefähr gleich oder kleiner als 50 % sein.

Die Differenz der Prozentsätze ist derart, das ein Bestandteilmaterial relativ reich an Metall ist und das andere relativ arm. Das metallarme Material sollte eine Menge an Metall enthalten, vorzugsweise wenigstens 5 Volumenprozent, die ausreichend ist, um als ein schmelzbares Bindemittel beim Transportieren des Nichtmetalls beim Flamspritzen und zum Binden desselben in einer Beschichtung zu dienen. Das metallreiche Material trägt ferner zum Binden und zur Kohäsion der Beschichtung bei. Die Verwendung der zwei unterschiedlichen Bestandteilmaterialien führt insbesondere zum Beschichten, in welchen

Bereiche vorliegen, die primär nichtmetallisch sind, um aus der nichtmetallischen Phase einen Vorteil in einem Ausmaß zu ziehen, wie es nicht immer in einer homogenen Beschichtung, die mit einem konventionellen Kompositpulver gesprüht ist, möglich ist. Ähnlich sollten die metallreichen Bereiche in der Beschichtung die Bindungsrolle des Metalls erhöhen, z.B. durch Bilden eines Gitters der Metallphase.

In einem Aspekt der Erfindung weisen das erste und zweite Pulver Korngrößenverteilungen zwischen etwa 20 μm (Mikron) und 175 μm (Mikron) auf, und die Subpartikel aus Metall und Nichtmetall in jedem der Pulver sind kleiner als 10 μm (Mikron). In bestimmten Fällen kann es wünschenswert sein, daß das erste und zweite Pulver unterschiedliche Korngrößen aufweist, z.B. 45 - 75 μm (Mikron) für das erste Pulver und 75 - 150 μm (Mikron) für das zweite Pulver, um besser das Metall um größere Bereiche des Nichtmetalls herum zu verteilen. Obwohl die Zutaten von beiden Pulvern im allgemeinen die gleichen sind, kann es auch Fälle geben, in denen entweder eine der Zusammensetzungen oder beide, die Metall- und die Nichtmetallzusammensetzung, unterschiedlich zwischen den zwei Pulvern sein sollte. Eine weitere Variation besteht darin, daß die zwei Pulver in der Mischung unterschiedlich hergestellt werden, z.B. kann das metallreiche Pulver aus einem Metallkern mit daran anhaftenden feinen Partikeln aus Nichtmetall gebildet werden, und das andere Pulver kann in der sprühgetrockneten Form verwendet werden. Im allgemeinen sind die herkömmlichen Produktionsverfahren, die zum Herstellen agglomerierter Pulver geeignet sind, mit verhältnismäßig niedrigen Kosten verbunden, insbesondere verglichen mit den chemischen Überzugsverfahren.

In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel für die unterschiedliche Morphologie werden das erste und zweite Pulver aus Subpartikeln unterschiedlicher Größe gebildet, speziell enthält

das metallreiche Pulver gröbere metallische Subpartikel als das metallarme Pulver. Zum Beispiel kann das erste Pulver (metallreich) in der Mischung eine Gesamtgröße von 45 bis 75 μm (Mikron) aufweisen und aus 5 bis 53 μm (Mikron) Metall-Subpartikeln mit einem signifikanten Anteil, wie z.B. 50 %, der größer als 45 μm (Mikron) ist, produziert werden und das zweite Pulver kann eine Gesamtgröße von 75 - 150 μm (Mikron) aufweisen und aus 5 bis 30 μm (Mikron) Subpartikeln hergestellt werden. Der nichtmetallische Bestandteil ist in beiden Fällen feiner, d.h. kleiner als 10 μm (Mikron), z.B. 1 bis 5 μm (Mikron). Wegen dieser relativen Größen ist das durch Sprühtrocknung hergestellte metallarme Pulver typisch für das Verfahren und besteht im wesentlichen aus rundlichen Agglomeraten der feineren Subpartikel. Jedoch enthält das metallreiche Pulver im allgemeinen relativ große Kernpartikel aus Metall, die mit dem feinen Nichtmetall, das daran anhaftet, bedeckt sind. Dieses Überzugspulver ist ähnlich dem Keramiküberzugspulver, das in dem zuvor erwähnten US-Patent Nr. 3 655 425 beschrieben ist, und das alternativ nach dem durch dieses Patent gelehrtten Überzugsverfahren hergestellt werden kann.

Ein Zweck der groben Metallteilchen in der metallreichen Komponente besteht darin, die Oxidation des Metalls während des Flamspritzens zu minimieren; feinere Metallpartikel tendieren mehr zum Oxidieren. Es wurde tatsächlich herausgefunden, daß feinere Subpartikel zu Überzügen führten, welche weniger widerstandsfähig gegen Erosion waren. Umgekehrt werden die feineren Subpartikel in der metallarmen Komponente zum Transportieren der nichtmetallischen Komponente bevorzugt, was die Ablagerungseffizienz erhöht und die Homogenität maximiert. In diesem Ausführungsbeispiel, in welchem unterschiedlich große Metallsubpartikel einbezogen werden, kann es unnötig sein, daß das zweite Pulver weniger Legierungsgehalt als das erste Pulver aufweist, da die unterschiedliche Morphologie durch

die Differenz bezüglich der Legierungssubpartikelgrößen gegeben ist.

Insgesamt sollte in der Mischung ein Bestandteilspulver in einer Menge von wenigstens 5 Volumenprozent vorliegen, wobei die genaue Menge von der Anwendung und dem erforderlichen Verhältnis von Metall zu Nichtmetall in der Flammsspritzbeschichtung abhängt.

Es wird erwartet, daß Kompositpulver nach der Erfindung in einer Vielzahl von unterschiedlichen Anwendungen verwendet werden. Zum Beispiel werden abnutzungs- und/oder erosionsbeständige Überzüge gebildet, welche harte Materialien für das Nichtmetall, wie z.B. Oxidkarbide, Boride, Nitride und Silizide verwenden. Überzüge mit geringer Reibung können feste Schmiermittel, wie z.B. Molybdendisulfid, Kalziumfluorid, Graphit, Fluorcarbonpolymere, Kobaltoxid oder andere solche Nichtmetalle einschließlich solcher, die im wesentlichen unschmelzbar beim Flammsspritzprozeß sind, enthalten. Abreibbare Spaltkontrollbeschichtungen können ein Hochtemperaturkunststoffmaterial, auf Zirkonoxid basierende Oxide, Bornitride oder siliziumhaltigen Ton enthalten. Flügelspitzen für eine Gasturbine können mit einer abschleifbaren Phase, wie z.B. einem harten Aluminiumoxid, Karbid, Borid oder Diamantpartikeln beschichtet sein.

Die folgenden Ausführungen dienen als Beispiele und nicht zur Beschränkung.

Beispiel 1

Legierungspulver aus Nickel mit 6 % Chrom und 6 % Aluminium wurden ausgiebig mit einem kalzinierten Bentonitpulver von 1 bis 5 μm (Mikron) in zwei unterschiedlichen Verhältnissen ge-

mischt, um zwei unterschiedliche Mischungen zu bilden. Die erste Mischung wurde mit 5 bis 80 μm (Mikron) Legierungspulver (mit 50 % größer als 46 μm (Mikron)), 17,5 % Gewichtsprozent Bentonit hergestellt, und die andere Mischung wurde mit 5 bis 30 μm (Mikron) Legierungspulver und 50 Gewichtsprozent Bentonit hergestellt. Eine Wasseraufschlammung wurde mit jeder Mischung gebildet, welcher 5 Gewichtsprozent eines Natriumcarboxymethylzellulose-Bindemittels, basierend auf Feststoffinhalt und 2 % Nopcosperse-Suspensionsmittel (Handelsmarke) zugefügt wurden. Jede Aufschlammung wurde konventionell in der in dem zuvor erwähnten US-Patent Nr. 3 617 358 offenbarten Weise sprühgetrocknet. Unter Verwendung von Dichten von 8,4 g/cc und 2,6 g/cc für die Nickellegierung bzw. das Bentonit (die letztere Dichte basiert auf Aluminiumsilikat) betrugen die Volumenverhältnisse für die Legierung zu dem Bentonit etwa 60:40 für das erste Pulver und 25:77 für das zweite Pulver; so ist der Volumenprozentsatz in dem ersten Pulver um 35 % größer.

Das erste Pulver (nickelreich) wurde klassifiziert in -75 +44 μm (Mikron) und hatte eine Schüttungs(pulver)dichte von 2,0 g/cc. Das zweite Pulver (nickelarm) wurde klassifiziert in -150 +75 μm (Mikron) und hatte eine Fülldichte von 0,8 g/cc. Die zwei Pulver wurden als Bestandteile vermischt, um eine Pulvermischung zu bilden, im Verhältnis 90 Gewichtsprozent des ersten Pulvers zu 10 % des zweiten Pulvers.

Das gemischte Pulver wurde mit einer Spritzpistole vom Typ Metco 6P von The Perkin-Elmer Corporation mit den folgenden Parametern flammgespritzt: Düse 7A-M, Sauerstoff/Acetylen-druck 2,8/1,0 kg/cc und Durchflusssmengen 45/28 l/min (Standard), Sprühdistanz 3,8 kg/hr und Sprühdistanz 22 cm.

Vergleiche wurden mit einem Überzugsflammspritzpulver aus einem ähnlichen Bentonit und einer Nickellegierungszusammenset-

zung von der Art, wie sie in dem US-Patent Nr. 4 291 089 beschrieben ist und als Metco 312 von Perkin-Elmer verkauft wird, durchgeführt. Dieses Überzugspulver ist in Gasturbinen zur Verwendung als eine abreibbare Spaltkontrollbeschichtung für Temperaturen bis zu etwa 850°C akzeptiert worden. Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

	<u>Mischung(1)</u>	<u>Überzug(2)</u>
Ablagerungseffizienz	85 %	65 %
Härte (15Y)	74	62
relative Erosionsrate- senkrechter Aufprall) (Überzugsvolumenverlust))	0,8	1,0
relative Erosionsrate- geringf. schräger Aufprall (20°)) (Überzugsvolumenverlust))	0,94 0,72	1,0 wenn gesprüht 1,0 oxidiert 77 hrs @ 770°C

(1) Diese Erfindung (Beispiel 1)

(2) Metco 312 (Stand der Technik)

Trotz der höheren Härte und geringeren Erosionsraten haben die mit der Pulvermischung gesprühten Überzüge eine ähnliche Abschleifbarkeit wie die Überzugspulverbeschichtungen gezeigt. Keine Beschichtung zeigt eine merkliche Abnutzung der Turbinenflügelspitzen. Metallurgisch zeigte die legierungsreiche Phase ein Schmelzen, um die Beschichtungsmatrix zu bilden, während der Bentonitbestandteil in der Matrix sehr ähnlich den Metco-312-Beschichtungen eingeschlossen wurde.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde unter Verwendung von 22,5 Gewichtsprozent Bentonit (anstelle von 50 %) bei der Bildung des zweiten Pulvers wiederholt. Die Volumenverhältnisse für die Legierung zu Bentonit betrugen etwa 60:40 für das erste Pulver (genauso wie beim Beispiel 1) und etwa 50:50 für das zweite Pulver. Beschichtungen mit ähnlichen Eigenschaften aber mit verbesserter Bindungsfestigkeit infolge des höheren Legierungsgehalts wurden erhalten. In dieser Mischung haben die zwei Bestandteilpulver die gleiche Fülldichte, um so die Entmischung der Pulver zu minimieren.

Beispiel 3

Beispiel 1 wird mit dem zusätzlichen Herstellungsschritt des Zuführens des Pulvers durch eine Metcotyp-10MB-Plasmaspritzpistole wiederholt, um die Legierungsphase zu schmelzen. Das gesammelte Pulver hat eine merklich höhere Fülldichte und Fließfähigkeit. Die Beschichtungen sind sehr ähnlich denjenigen von Beispiel 1.

Beispiel 4

Beispiel 1 wird unter Verwendung eines Aluminiumsilikattons mit einem höheren Anteil an Aluminiumoxid anstelle von Bentonit verwendet. Das Aluminiumoxid beträgt 45 % gegenüber 20 % für Bentonit. Eine ähnliche Ablagerungseffizienz, Härte und Metallurgie wurden erhalten.

Beispiel 5

Zwei Pulver werden durch Sprühtrocknen von fein pulverisierten Zutatzen aus einem Chrom-Molybdenstahl und Molybdendisulfid hergestellt. In dem ersten Pulver ist der Metallanteil 75 Volumenprozent und in dem zweiten Pulver beträgt der Metallanteil 25 Volumenprozent. Die Mischung wird mit 80 Gewichtsprozent des ersten Pulvers im Bereich von 44 bis 74 μm (Mikron) und 20 Gewichtsprozent des zweiten Pulvers im Bereich von 74 bis 149 μm (Mikron) gebildet. Die Mischung wird mit der im Beispiel 1 verwendeten Flammsspritzpistole versprüht. Eine abnutzungsfeste Beschichtung, welche selbstschmierend ist, wird erhalten.

Beispiel 6

Zwei Pulver werden durch Sprühtrocknen feiner Pulverzutaten vom Typ 316-rostoffreier Stahl und Siliziumkarbid hergestellt. In dem ersten Pulver beträgt der Metallanteil 65 Volumenprozent und in dem zweiten Pulver beträgt der Metallanteil 35 Volumenprozent. Die Mischung wird mit 75 Gewichtsprozent des ersten Pulvers 44 bis 120 μm (Mikron) und 25 Gewichtsprozent des zweiten Pulvers 74 bis 150 μm (Mikron) gebildet. Die Mischung wird mit einer herkömmlichen Plasmaspritzpistole unter Verwendung der Parameter für rostfreien Stahl versprüht. Eine Beschichtung wird erhalten, welche abschleifbar und zum Honen geeignet ist.

Beispiel 7

Beispiel 6 wird wiederholt, wobei der Stahl durch eine Nickel-Chrom-Aluminium-Yttrium-Legierung ersetzt ist, und das Silizium-Nitrid durch Aluminiumoxid ersetzt ist. Die abschleifbare

Beschichtung ist für Turbinenflügelspitzen, die gegen eine Spaltkontrollbeschichtung aus mit Yttriumoxid stabilisiertem Zirkonoxid reiben, verwendbar.

Beispiel 8

Zwei Pulver werden durch Sprühtrocknen von feinen pulverisierten Zutatzen aus einer Nickel-Chrom-Aluminium-Yttrium-Legierung und mit Yttriumoxid stabilisiertem Zirkonoxid gebildet. In dem ersten Pulver beträgt der Metallanteil 85 Volumenprozent, und in dem zweiten Pulver beträgt der Metallanteil 15 Volumenprozent. Die Mischung wird mit 85 Gewichtsprozent des ersten Pulvers 44 bis 106 μm (Mikron) und 15 Gewichtsprozent des zweiten Pulvers 63 bis 175 μm (Mikron) gebildet. Die Mischung wird mit einer herkömmlichen Plasmaspritzpistole versprüht, um eine abschleifbare Hochtemperaturspaltkontrollbeschichtung zu erzeugen.

Beispiel 9

Zwei Pulver werden durch Sprühtrocknen von feinem Kobalt-Chrom-Legierungspulver mit Molybdendisilizid gebildet. In dem ersten Pulver beträgt der Metallanteil 60 Volumenprozent und in dem zweiten Pulver ist der Metallanteil 20 %. Die Mischung ist mit 75 Gewichtsprozent des ersten Pulvers 44 bis 105 μm (Mikron) und 25 Gewichtsprozent des zweiten Pulvers 74 bis 88 μm (Mikron) gebildet. Die Mischung wird mit einer herkömmlichen Plasmaspritzpistole unter Verwendung von Standardparametern für auf Kobalt basierende Pulver versprüht. Eine Beschichtung wird erhalten, die für Hochtemperatur-Tribotechnikeinsätze, wie z.B. Wellen bei chemischen Anwendungen, verwendet werden.

Während die Erfindung oben im Detail unter Bezugnahme auf spezielle Beispiele beschrieben worden ist, werden für den Fachmann auf diesem Gebiet verschiedene Änderungen und Modifikationen deutlich, die in den Schutzbereich der beiliegenden Ansprüche fallen. Die Erfindung ist daher nur durch die beiliegenden Ansprüche limitiert.

Amtliches Aktenzeichen: 91 105 588.7

Anmelder: THE PERKIN-ELMER CORPORATION

Patentansprüche

1. Eine agglomerierte Flamspritpulvermischung, die im wesentlichen aus einem ersten Bestandteilspulver und einem zweiten Bestandteilspulver besteht, wobei die Bestandteilspulver in der Form von Kompositpartikeln vorliegen, von denen jedes Subpartikel aus Metall und Nichtmetall umfaßt, wobei die Kompositpartikel des zweiten Pulvers eine wesentlich andere Morphologie als die Kompositpartikel des ersten Pulvers und wahlweise ein organisches Bindemittel aufweisen.
2. Die Pulvermischung nach Anspruch 1, wobei das Metall in dem ersten Pulver in einem Volumenprozentsatz basierend auf der Gesamtmenge an dem Metall und dem Nichtmetall in dem ersten Pulver vorliegt, und das Metall in dem zweiten Pulver in einem zweiten Volumenprozentsatz basierend auf der Gesamtmenge des Metalls und des Nichtmetalls in dem zweiten Pulver vorliegt, und die unterschiedliche Morphologie beinhaltet, daß der erste Volumenprozentsatz merklich größer als der zweite Volumenprozentsatz ist.
3. Die Pulvermischung nach Anspruch 2, wobei der erste Volumenprozentsatz eine absolute Differenz gegenüber dem zweiten Volumenprozentsatz von wenigstens 25 % aufweist.
4. Die Pulvermischung nach Anspruch 3, wobei der erste Volumenprozentsatz größer als 50 % ist, und der zweite Volumenprozentsatz zwischen 5 und 50 % liegt.

5. Die Pulvermischung nach Anspruch 1, wobei das Metall und das Nichtmetall in dem ersten Pulver und in dem zweiten Pulver jeweils das gleiche ist.
6. Die Pulvermischung nach Anspruch 1, wobei das Metall aus der aus Nickel, Kobalt, Eisen, Kupfer, Aluminium und Legierungen daraus bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
7. Die Pulvermischung nach Anspruch 1, wobei das Nichtmetall aus der aus Keramik und Polymeren bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
8. Die Pulvermischung nach Anspruch 7, wobei das Nichtmetall im wesentlichen unschmelzbar ist.
9. Die Pulvermischung nach Anspruch 8, wobei das Nichtmetall ferner aus der aus Karbiden, Boriden und Siliziden bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
10. Die Pulvermischung nach Anspruch 8, wobei das Nichtmetall ein Oxid ist.
11. Die Pulvermischung nach Anspruch 10, wobei das Oxid ein kalzinierter siliziumhaltiger Ton ist.
12. Die Pulvermischung nach Anspruch 11, wobei der Ton ein Aluminiumsilikatton ist.
13. Die Pulvermischung nach Anspruch 12, wobei das Metall eine Legierung aus Nickel oder Kobalt ist.
14. Die Pulvermischung nach Anspruch 1, wobei Subpartikel in wenigstens einem von dem ersten und zweiten Pulver mit einem Bindemittel in einer Menge zwischen 0,2 und 10 Gewichtsprozent von dem wenigstens einen von den Pulvern gebunden sind.

15. Die Pulvermischung nach Anspruch 14, wobei die unterschiedliche Morphologie die Subpartikel aus Metall und Nichtmetall jeweils in Größen derart umfaßt, daß die Subpartikel aus Metall in dem ersten Pulver genügend groß sind, um als individuelle Kernpartikel mit einer Vielzahl von daran gebundenen Subpartikeln aus Nichtmetall zu dienen, und die Subpartikel aus Metall in dem zweiten Pulver genügend klein für das zweite Pulver sind, damit es im wesentlichen aus sphärischen Agglomeraten der Subpartikel besteht.

16. Die Pulvermischung nach Anspruch 15, wobei die Subpartikel aus Nichtmetall im wesentlichen kleiner als $10\text{ }\mu\text{m}$ (Mikron) sind, die Subpartikel aus Metall in dem ersten Pulver eine wesentliche Fraktion größer als $30\text{ }\mu\text{m}$ (Mikron) enthalten, und die Subpartikel aus Metall in dem zweiten Pulver im wesentlichen kleiner als $30\text{ }\mu\text{m}$ (Mikron) sind.

17. Die Pulvermischung nach Anspruch 16, wobei das erste Pulver eine Größe von etwa 45 bis $75\text{ }\mu\text{m}$ (Mikron) aufweist, das zweite Pulver eine Größe von etwa 75 bis $150\text{ }\mu\text{m}$ (Mikron) aufweist, die Subpartikel einer Legierung in dem ersten Pulver eine Größe von etwa 5 bis $60\text{ }\mu\text{m}$ (Mikron) aufweisen, und die Subpartikel einer Legierung in dem zweiten Pulver eine Größe von etwa 5 bis $30\text{ }\mu\text{m}$ (Mikron) aufweisen.

18. Die Pulvermischung nach Anspruch 17, wobei das Metall eine Legierung aus Nickel mit Chrom und Aluminium ist, und das Nichtmetall Bentonit ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)